



OULUN YLIOPISTO  
UNIVERSITY of OULU

PROSESSI- JA YMPÄRISTÖTEKNIIKAN OSASTO

**NANOKUITUJEN SILYLOINTI JA NIIDEN KÄYTTÖ  
BIOKOMPOSIITEISSA**

Jasmin Rojola

**KANDIDAATINTYÖ**

**Huhtikuu 2021**

Ohjaajat: Ari Ämmälä, Ossi Laitinen

# TIIVISTELMÄ

Nanokuitujen silylointi ja niiden käyttö biokomposiiteissa

Jasmin Rojola

Oulun yliopisto, Prosessitekniikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö 2021, 29 s.

Työn ohjaajat: Ari Ämmälä, Ossi Laitinen

Nykypäivänä uusiutuvien materiaalien käyttö on alasta riippumatta ensiarvoisen tärkeää ja niitä käytetään paljon. Tämän vuoksi näistä uusiutuvista materiaaleista tulisi saada yhtä kestäviä, kuin vastaavista ei-uusiutuvista materiaaleista. Tämän työn tavoitteena oli tarkastella, voidaanko polypropeenipohjaisten komposiittien mekaanisia ominaisuuksia parantaa hydrofobisoimalla nanokuituja. Nanokuitujen hydrofobisointi saavutettiin annostelemalla nanokuituihin silaania eri annoksia.

Työn aikana valmistettiin nanokuituarkkeja ja biokomposiittifilmejä mikrofibrilloidusta sulfonoidusta kuusipurusta, mikrofibrilloidusta kuusipurusta, mikrofibrilloidusta mäntypurusta ja mikrofibrilloidusta valkaistusta havuselluloosasta. Työn tarkoituksena oli saada kerättyä dataa nanokuituarkkien ja biokomposiittifilmien vetolujuusmittauksista, joista käy ilmi, onko kuitujen silyloinnilla vaikutusta komposiittien mekaanisiin ominaisuuksiin. Nanokuituarkeille suoritettiin vetolujuusmittauksien lisäksi kontaktikulmamittaukset.

Vetolujuusmittauksissa ei havaittu selkeää trendiä nanokuitujen tai silaaniannoksien välillä. Tähän on voinut vaikuttaa muun muassa silaanin vähäinen dispergoituminen kuituihin, termoplastisen polymeerin valinta tai itse prosessi, joka oli tässä työssä ekstruusioprosessi.

# SISÄLLYSLUETTELO

## TIIVISTELMÄ

## SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO .....	4
2 KIRJALLISUUSKATSAUS.....	5
2.1 Biokomposiitit ja vihreät komposiitit.....	5
2.1.1 Määritelmä.....	5
2.1.2 Biomateriaalit/täyteaineet .....	5
2.1.3 Kestomuovit (PE, PP, PLA) .....	6
2.2 Komposiittien valmistus ekstruusioprosessilla .....	8
2.2.1 Prosessin kuvaus.....	8
2.2.2 Yhteensopivuus: Hydrofobisointi, kytkentäaineet .....	9
2.2.3 Kuitujen dispergointi .....	11
3 KOKEELLINEN OSUUS.....	12
3.1 Materiaalit ja menetelmät.....	12
3.1.1 Silylointi .....	14
3.1.2 Sakeutus ja rakeistus.....	15
3.1.3 Komposiittien valmistus .....	16
4 TULOSTEN TARKASTELU .....	17
4.1 Nanokuituarkit.....	17
4.2 Biokomposiittifilmit.....	22
5 JOHTOPÄÄTÖKSET .....	25
6 YHTEENVETO .....	26
7 LÄHDELUETTELO.....	27

# 1 JOHDANTO

Uusien komponenttien räätälöinti kestävän kehityksen tai ekologisen suunnittelun näkökulmasta on periaate, jota sovelletaan yhä useampaan materiaaliin. Ekologiset huolet ovat johtaneet uusiin mielenkiintoihin luonnollisten, uusiutuvien ja kompostoitavissa oleviin materiaaleihin. Materiaalien poistoon ja ympäristöturvallisuuteen kiinnitetään päivä päivältä enemmän huomiota, jonka vuoksi materiaalikomponentteja, kuten luonnonkuituja ja biohajoavia polymeerejä voidaan pitää mielenkiintoisina ja ympäristölle turallisina vaihtoehtoina uusien biohajoavien komposiittien kehittämiseksi. (Avérous & Le Digabel 2006 s.1)

Nanokomposiiteissa nanoselluloosan pinnanominaisuudet määrittävät kuitujen väliset sidokset selluloosaverkossa sekä kuidun ja matriisin välisen pinta-adheesion, joka määrittää komposiittien rakenteen ja ominaisuudet. Vaikka nanokomposiitteja on onnistuneesti valmistettu nanoselluloosavesisuspensioista sekä orgaanisen väliaineen (esimerkiksi N,N-dimetyyliformamidi) suspensiosta, nanoselluloosan hydrofiilinen luonne ja alhainen lämpöstabiilisuus rajoittavat polymeerimatriisien ja prosessitekniikoiden valintaa komposiiteille. (Oksman et al. 2016 s.3)

Työssä tarkastellaan polypropeenipohjaisia komposiitteja ja luonteeltaan hydrofiilisten nanokuitujen hydrofobisointia. Työn tavoitteena on luoda yhä kestävämpiä nanokomposiitteja käyttämällä silaania kytkentäaineena.

Työn kirjallisuuskatsaukseen kerättiin tietoa biokomposiiteista, täyteaineista, silaaneista, hydrofobisoinnista ja ekstruusioprosessista. Kokeellisessa osiossa valmistettiin nanokuituarkkeja, joille suoritettiin kontaktikulma- ja vetolujuusmittaukset, sekä biokomposiittifilmejä, joille suoritettiin vetolujuusmittaukset. Tulosten tarkastelu suoritettiin erikseen nanokuituarkeille ja biokomposiittifilmeille ja siinä vertailtiin miten muuttujat ja eri nanokuidut vaikuttavat mekaanisiin ominaisuuksiin.

## **2 KIRJALLISUUSKATSAUS**

### **2.1 Biokomposiitit ja vihreät komposiitit**

#### **2.1.1 Määritelmä**

Biokomposiitit ovat komposiittimateriaaleja, jotka muodostuvat matriisista, eli hartsista sekä rakennetta lujittavista luonnonkuiduista. (Fazeli et al. 2019 s.1). Biokomposiitit määritellään bioyhteensopiviksi ja ympäristöystävällisiksi yhdistelmiksi ja ne koostuvat suuresta määrästä orgaanisia ja/tai epäorgaanisia komponentteja. Esimerkkejä orgaanisista komponenteista ovat muun muassa luonnolliset ja synteettiset polymeerit sekä polysakkaridit. (Haraguchi 2015)

Vihreät komposiitit ovat biokomposiitteja, joissa biopohjainen polymeerimatriisi on vahvistettu luonnonkuiduilla. (Zini et al. 2011) Komponentteja kutsutaan vihreiksi komponenteiksi, sillä ne ovat biohajoavia ja ympäristöystävällisiä.

#### **2.1.2 Biomateriaalit/täyteaineet**

Lignoselluloosapohjaisia kuituja käytetään yleisimmin biohajoavana täyteaineena, sillä niillä on monia mielenkiintoisia mekaanisia ja fysikaalisia ominaisuuksia. Ympäristöystävällisen luonteensa ja eräiden teknistaloudellisten etujensa ansiosta nämä kuidut motivoivat yhä enemmän erilaisia teollisuudenaloja korvaamaan esimerkiksi yleisesti käytetyn lasikuidun. (Avérous & Le Digabel 2006 s.1-2)

Selluloosananomateriaaleja pidetään sopivana ratkaisuna korvaamaan yleisesti käytetyt ja kalliit epäorgaaniset nanotäyteaineet, koska ne ovat halpoja, uusiutuvia ja biohajoavia. Niillä on lisäksi ainutlaatuisia arvokkaita ominaisuuksia, kuten suuri ominaislujuus, hyvä elastisuus ja ominaispinta-ala. Selluloosa nanomateriaalit voidaan jakaa karkeasti viiteen luokkaan: selluloosan nanokuidut (CNF), selluloosan nanokiteet (CNC), bakteeriselluloosa (BC), leväselluloosa (AC) ja tunikaattiselluloosa. (Mokhena et al. 2018 s.4)

Selluloosan nanokuidut tunnetaan myös nimellä mikrofibrilloitu selluloosa (MFC) tai selluloosan mikrofibrilleinä (CMF). Niitä saadaan enimmäkseen mekaanisella käsittelyllä selluloosapohjaisista materiaaleista ja ne tunnistetaan kidemäisestä ja amorfisesta rakenteesta. CNF-yhdisteillä on korkea vetolujuus, kevyt pinta-aktiivisuus ja biologinen yhteensopivuus, joten niitä on käytetty täyteaineena komposiittialalla, stabilointiaineena emulsiossa, johtavassa levyelektronikassa ja biomateriaalina lääketieteellisessä käytössä. (Mokhena et al. 2018 s.4)

### **2.1.3 Kestomuovit (PE, PP, PLA)**

Kestomuovit, eli termoplastiset muovit ovat polymeerejä, jotka voidaan pehmentää ja sulattaa ja näin uudelleen muokata esimerkiksi lämpömuovaamalla tai suulakepuristamalla. (Mallick 2010 s.174)

Kestomuoveja syntetisoidaan kasveista suurina määrinä ja muunnetaan sopiviksi kemiallisen prosessin avulla. Kestomuoveja käytetään esimerkiksi matriisina luonnonkuiduille ja synteettisille kuiduille. Termoplastiset polymeerit voivat sulaa tietyissä lämpötiloissa ja ne voidaan muotoilla ja muokata lämmittämällä muotin mukaiseksi. (Thakur et al. 2017)

Biohajoavat polymeerit luokitellaan neljään ryhmään: Ensimmäinen ryhmä on agropolymeerit, eli esimerkiksi polysakkaridit, joita saadaan biomassasta fraktioimalla. Toinen ryhmä on polyesterit, jotka saadaan käymisellä biomassasta tai muuntogeenisistä kasveista, esimerkiksi polyhydroksialkanaatti (PHA). Kolmannen ryhmän polymeerit syntetisoidaan biomassasta saaduista monomeereistä, esimerkiksi polylaktidi (PLA). Neljäs ryhmä on polyesterit, jotka syntetisoidaan kokonaan petrokemiallisella prosessilla fossiilisista lähteistä, esimerkiksi polykaprolaktoni (PCL) ja polyesteriamidi (PEA). (Avérous & Le Digabel 2006 s.1)

PLA on alifaattinen polyesteribiopolymeeri, joka voidaan saada uusiutuvista lähteistä (maissi, peruna, melassi, ruokosokerit, riisi). Näistä uusiutuvista lähteistä maitohappo tuotetaan pohjimmiltaan käymisprosessilla ja sitä käytetään monomeerinä syntetisoimaan PLA:ta erilaisten polymerointireittien kautta. PLA:lla on kolme stereoisomeeriä, polyL-laktidi (PLLA), polyD-laktidi (PDL) ja polyDL-laktidi

(PDLLA), jotka johtuvat kahden kiraalisen hiilikeskuksen läsnäolosta. PLA:n ominaisuuksiin vaikuttavat pääasiassa isomeerit, prosessireitit ja molekyylipainot. (Mokhena et al. 2018 s.2)

Polylaktidin käyttö öljypohjaisten polymeerien korvikkeena on lisääntynyt viime vuosikymmeninä. Tämä johtuu sen arvokkaista ominaisuuksista, kuten uusiutuvuus, biohajoavuus, biologinen yhteensopivuus ja hyvät lämpömekaaniset ominaisuudet. Vaikka PLA:lla on hyvät mekaaniset ominaisuudet, jotka ovat verrattavissa tavanomaisiin öljypohjaisiin polymeereihin, PLA:lla on joitain puutteita, kuten alhainen lämpövastus, lämmön vääristymislämpötila ja kiteytymisnopeus, joten näitä ominaisuuksia on parannettu erilaisilla täyteaineilla. (Mokhena et al. 2018 s.3)

Polyeteeni (PE) on maailmanlaajuisesti eniten käytetty muovi, joka valmistetaan eteenikaasusta. (Zhang 2011) Polyeteenimuovi valmistetaan polymeroiduista vinyylimonomeereistä. Monomeeri on eräänlainen yksinkertainen yhdiste, joka voidaan polymeroida makromolekyylliseksi yhdisteeksi. Monomeerin polymeroimiseksi käytetään kolmea tapaa: Korkeapaine prosessi, keskipaine prosessi ja matalapaine prosessi. Polyeteenimuovilla on hyvä kemiallinen stabiilisuus ja vedenkestävyys. Sen lujuus ei ole kovin suuri, mutta se on melko joustava alhaisessa lämpötilassa. (Zhang 2011)

Polypropeeni (PP) on kestopuvinen polymeeri, jota käytetään monenlaisissa sovelluksissa. Esimerkiksi tekstiilikuidut, pakkaukset ja etiketit, erityyppiset muoviosat ja uudelleen käytettävät astiat, laboratoriolaitteet ja autojen komponentit on usein tehty polypropeenista. (Qin 2016 s.30)

## **2.2 Komposiittien valmistus ekstruusioprosessilla**

### **2.2.1 Prosessin kuvaus**

Selluloosananokomposiitteja valmistetaan käyttämällä erilaisia prosesseja, jotka vaikuttavat komposiitin ominaisuuksiin, kuten lujitefaasin sekoittumiseen ja dispergoitumiseen. Nanokomposiittien prosessointi sisälsi alun perin vesiliukoisten tai

vesidispergoivien polymeerien liuotinvalun, jotka sekoitettiin selluloosananokomposiittien kanssa nanokuitujen ja nanokiteiden helpon veteen dispergoitumisen vuoksi. Suulakepuristuksen tai sulatekäsittelyn käyttö on lisääntynyt viime vuosina nanokomposiittien prosessoinnissa. (Oksman et al. 2016 s.1)

Polymeerimateriaalien suulakepuristus lopputuotteiden tuottamiseksi teollisiin sovelluksiin tai kuluttajakäyttöön on integroitu prosessi, jossa suulakepuristin käsittää yhden osan koko linjasta. Jokainen prosessin vaihe tuo prosessille lisäarvoa, jonka seurauksena tuote saavuttaa maksimiarvonsa linjan lopussa. (Giles et al. 2005 s.1)

Ekstruusioprosessi sisältää monta osa-aluetta. Ensin polymeerimateriaali vastaanotetaan, tarkastetaan ja varastoidaan. Ennen varsinaista suulakepuristamista polymeeri voidaan sekoittaa lisäaineiden, väripigmenttien tai konsentraattien, palonestoaineiden, täyteaineiden, voiteluaineiden ja lujitusaineiden kanssa halutun tuotteen ominaisuusprofiilin tuottamiseksi. (Giles et al. 2005 s.1)

Jotkin hartsijärjestelmät on kuivattava ennen suulakepuristamista kosteuden aiheuttaman polymeerin hajoamisen välttämiseksi. Muut hartsit, jotka eivät yleensä vaadi kuivaamista on silti ehkä kuivattava, jos niitä varastoidaan kylmässä varastossa ja tuodaan lämpimään ympäristöön aiheuttaen kosteuden tiivistymistä pellettien, hiutaleiden tai jauheen pinnalle. Kun polymeeri tai seos on kuivattu kunnolla ja ainesosat sekoitettu, se syötetään suulakepuristimeen, missä se sulatetaan ja sekoitetaan langan muodostamiseksi. (Giles et al. 2005 s.4)

Suulakkeesta poistumisen jälkeen tuote jäädytetään ja jähmetetään haluttuun muotoon ja vedetään pois suulakepuristimesta vakionopeudella sopivan poikkileikkauksen saavuttamiseksi. Toissijaiset toimenpiteet, kuten langan käsittely, leikkaaminen ja hehkutus voidaan suorittaa suulakepuristimesta vetämisen jälkeen. Lopuksi tuote tarkastetaan, pakataan ja lähetetään eteenpäin. (Giles et al. 2005 s.6-7)



### 2.2.2 Yhteensopivuus: Hydrofobisointi, kytkentäaineet

Puukuitu- ja polymeerikomposiittien kytkentäaineilla on tärkeä rooli polaaristen puukuitujen ja ei-polaaristen polymeerimatriisien yhteensopivuuden ja tarttuvuuden parantamisessa. Kytkentäaineet luokitellaan orgaanisiksi, epäorgaanisiksi ja orgaanis-epäorgaanisiksi ryhmiksi, joista orgaaniset aineet ovat parempia kuin epäorgaaniset aineet vahvempien rajapintojen kiinnittymisen vuoksi. (Lu et al. 2000 abstract)

Esimerkiksi maleoituja kytkentäaineita, jotka sisältävät täyteaineita ja kuitulujitteita, käytetään laajalti termoplastisten komposiittien lujittamiseen. Ero muihin kemiallisiin käsittelyihin on se, että maleiinihappoanhydridiä (MA) ei käytetä pelkästään kuidun pinnan modifiointiin, vaan myös termoplastisten matriisien paremman rajapinnan ja mekaanisten ominaisuuksien saavuttamiseksi komposiiteissa. (Thakur 2014 s.76)

MAPP (maleiinihappoanhydridimodifioitu polypropeeni) on kytkentäaine, joka toimii myös yhdisteenä, joka muodostaa sidoksia eri aineiden kanssa. Se koostuu pitkistä polymeeriketjuista, joihin on oksastettu funktionaalinen MA-ryhmä. MAPP toimii siltana ei-polaaristen PP-matriisien ja polaarikuitujen välillä sitoutumalla kemiallisesti selluloosakuituihin MA-ryhmien kautta ja sitoutumalla matriisiin polymeeriketjujen takertumisen avulla. MA-funktionaalinen ryhmä on voimakkaasti vuorovaikutuksessa kuidun pinnan kanssa kovalenttisen ja vetysidoksen avulla selluloosan ja ligniinin pinnalla olevien reaktiivisten OH-ryhmien kanssa. MAPP-polymeeriketjut yhdistyvät sitten reagoimattomaan PP-matriisiin ketjuun takertumisen avulla. Nämä takertumiset toimivat fyysisinä ristsidoksina, jotka tarjoavat mekaanista eheyttä matriisiin lasittumislämpötilaan asti ja sen yli. MAPP-polymeeriketjun pituus on tärkeä tekijä ketjun takertumisen tasolla, joka voidaan saavuttaa kytkentäaineella. Kun MAPP-polymeeriketjut ovat lyhyitä, kytkentäaineen ja matriisiketjujen välillä ei juurikaan ole tarttumista, koska ne voivat liukua helposti toistensa ohi. Kun MAPP-polymeeriketjut ovat pidempiä, silloin voi tapahtua tarttumista, mutta myös kytkentäaineen viskositeetista tulee korkea, mikä johtaa heikkoon kuitujen kostumiseen. Jos MAPP-ketjut ovat erittäin pitkiä, ne voivat tarttua PP-molekyyleihin siten, että MAPP:n MA-ryhmillä on vaikeuksia siirtyä OH-ryhmiin kuidun pinnalla. Siksi optimaalinen ketjun

pituus tai kriittinen molekyylipaino on välttämätön riittävän taittumisen estämiseksi matriisipolymeerin kanssa. (Thakur 2014 s.76)

Khalid et al. (2006) tutkimuksessa tutkittiin MAPP:n vaikutusta suhteellisen uuden tyyppiseen PP-selluloosaan, joka oli johdettu palmuöljyjen tyhjästä hedelmäkuitunipuista. Tulosten perusteella MAPP:n lisäämisellä ei havaittu merkittäviä ominaisuuksia PP-selluloosan biokomposiittien ominaisuuksissa. Samaisessa tutkimuksessa käytettiin kytkentäaineita aikaansaamaan yhteensopivuus täyteaineen ja sekoittumattoman polymeerimatriisin välillä vähentämällä rajapintajännitystä.

Täyteaineella on tärkeä rooli selluloosatäyteisten termoplastisten komposiittien mekaanisten ominaisuuksien määrittämisessä. Tärkein tekijä, joka vaikuttaa kuituvahvistettujen materiaalien mekaanisiin ominaisuuksiin, on kuidun ja matriisin välisen rajapinnan adheesio. Pintarajapinnoituksen laatu määräytyy useiden tekijöiden, kuten kuidun ja polymeerikomponenttien luonteen, kuidun pituus/halkaisija -suhteen, prosessointimenettelyn sekä kuidun ja polymeerin käsittelyn avulla. Tärkein tekijä kuidun vahvistuskomposiitissa on matriisipolymeerin ja kuidun välisen tartunnan lujuus. Koska kuidussa on hydroksyyli- ja muita polaarisia ryhmiä, kosteuden imeytyminen on korkea, mikä johtaa heikkoon rajapintojen tarttumiseen kuitujen ja hydrofobisen matriisin välillä. Tämän vuoksi komposiittien mekaanisten ominaisuuksien parantamiseksi kuitujen hydrofiilinen luonne on hyvä minimoida sopivilla kemiallisilla modifikaatioilla. Tämä vähentää kuitujen kosteuden imeytymistä ja lisää merkittävästi kuitujen kostutettavuudesta matriisipolymeerin kanssa ja pinta-alaisen sidoksen lujuutta. (Khalid et al. 2006 s.81)

Tässä työssä nanokuitujen hydrofiilinen luonne piti saada muokattua hydrofobiseksi, mikä onnistui käyttämällä silaania kytkentäaineena. Silaanin kyky siirtyä substraatin rajapintaan ja parantaa näin sitoutumista on hyvin tunnettua. Silaaneilla tiedetään olevan sekä orgaanisia, että epäorgaanisia ominaisuuksia. Nämä hybridikemikaalit reagoivat polymeerin ja mineraalikomponenttien kanssa muodostaen kestäviä kovalenttisia sidoksia rajapinnan yli. (Witucki 1993)

Usein silaani hydrolysoidaan ennen pintakäsittelyä. Kosteuden läsnä ollessa hydrolysoituva alkoksiryhmä johtaa silanoliin muodostumiseen. Sitten silanolin toinen pää reagoi kuidun hydroksyyli ryhmän kanssa ja toinen pää reagoi matriisin funktionaalisen ryhmän kanssa. Tämä aktiivisuus tarjoaa molekyylin yhtäjaksoisuuden komposiitin rajapinnalla ja parantaa kuidun ja matriisin tarttuvuutta. (Thakur 2014 s.75)

### **2.2.3 Kuitujen dispergointi**

Kuitujen dispergointi on yksi merkittävimmistä tekijöistä, jotka vaikuttavat kuituvahvistettujen polymeerien sidoksiin, joissa on tyypillisesti hydrofiilisiä kuituja ja hydrofobinen matriisi. Kuidun kemiallinen pintakäsittely parantaa kuitujen dispergoitumista ja edistää sopivaa pintojen välistä sitoutumista, koska se vähentää tyhjiöitä ja lisää kuidun jakautumista. Eri silaanit ovat tehokkaita aineita parantamaan seosten ja kuitujen välistä rajapintaa, joka taas parantaa dispergoitumista. (Ghalia & Abdelrasoul 2019 s.130)

Kuitujen silylointi tapahtuu reaktion kautta, jossa näytteen funktionaaliset ryhmät ja silaanin alkoksiryhmä reagoivat silaanifunktionalisoidun pinnan luomiseksi. Silaanin mahdollisimman hyvästä dispergoitumisesta huolehditaan riittävällä sekoittamisella ja pH-asetuksilla. (SpecialChem)

### 3 KOKEELLINEN OSUUS

Kokeellinen työ koostui kolmesta osasta: nanokuitujen silyloinnista, nanokuituarkkien valmistuksesta ja testauksesta, nanokuitujen sakeutuksesta ja rakeistuksesta polypropeenin kanssa sekä biokomposiittifilmien valmistuksesta ja testauksesta.

#### 3.1 Materiaalit ja menetelmät

Työssä käytetyistä nanokuiduista valmistettiin 24 kappaletta nanokuituarkkeja, joista puolesta mitattiin kontaktikulmat ja puolesta vetolujuudet. Työssä valmistettiin myös 12 kappaletta biokomposiittifilmejä, joista mitattiin vetolujuudet. Käytettävissä olevat nanokuidut olivat mikrofibrilloitu valkaistu havuselluloosa, mikrofibrilloitu sulfonoitu kuusipuru, mikrofibrilloitu kuusipuru ja mikrofibrilloitu mäntypuru. Taulukossa 1 on lueteltu koepisteiden nimet neljän eri nanokuidun ja kolmen eri silaaniannoksen mukaan.

Taulukko 1. Koepisteiden nimet neljän eri nanokuidun ja kolmen eri silaaniannoksen mukaan.

Nanokuitu	Nanokuituarkki	Biokomposiittifilmi
<b>Mikrofibrilloitu sulfonoitu kuusipuru</b>	Sulf-K 10/20/30	PP:Sulf-K 10/20/30
<b>Mikrofibrilloitu kuusipuru</b>	Ref-K 10/20/30	PP: Ref-K 10/20/30
<b>Mikrofibrilloitu mäntypuru</b>	Ref-M 10/20/30	PP: Ref-M 10/20/30
<b>Mikrofibrilloitu valkaistu havuselluloosa</b>	Ref-S 10/20/30	PP: Ref-S 10/20/30

Työn kokeellinen osio aloitettiin laimentamalla kaikki nanokuidut 1 %:ksi liuokseksi deionisoidulla vedellä. Nanokuidun määrä laimennuksessa oli 7 g absoluuttisesti kuivaa kuitua per koepiste. Jokainen laimennettu nanokuitu jaettiin kolmeen isoon dekanterilasiin silylointia varten.

Silyloinnin jälkeen aloitettiin nanokuituarkkien valmistus. Arkkeja valmistettiin 24 kappaletta, joten jokaisesta 12 koepisteestä punnittiin kahteen 250 ml:n dekanterilasiin 30 g nanosuspensiota, johon lisättiin 170 g deionisoitua vettä. Laimennettua näytettä sekoitettiin Ultraturrax-sekoittimella 60 sekuntia, jonka jälkeen näyte vietiin ultraäänihauteeseen 60 sekunniksi ilmakuplien poistamiseksi suspensiosta.

Kun liuos oli sekoitettu ja ilmakuplat poistettu aloitettiin arkkien valmistaminen imusuodatuksella membraanin läpi noin 80 kPa alipaineessa. Suodatukseen käytettiin käyttämättömiä ja kerran käytettyjä membraaneja ja jokaisen näytteen suodatuksesta mitattiin sekuntikellolla suodautumisajat.

Kun yksi näyte oli täysin suodatettu, membraani laitettiin kahden paksun paperin väliin ja kuivattiin 10 minuuttia Rapid-Köthen -arkkikuivurissa 93 °C asteessa ja noin 820 mbar alipaineessa. Kun näyte oli kuivattu ja arkki saatiin irrotettua membraanista pinseteillä, se vietiin kuivumaan huoneeseen avoimeen rasiaan vuorokauden ajaksi, jossa ilmankosteus oli 50 % ja lämpötila 23 °C. Kaikki työn muut mittaukset suoritettiin laboratorio-olosuhteissa.

Nanokuituarkkien kontaktikulmamittaukset vedellä suoritti Tekniikan tohtori Rafal Sliz elektroniikan ja tietoliikennetekniikan tutkimusyksiköstä. Kontaktikulmamittauksista saatu data osoittaa kostumisasteen kiinteän ja nesteen aineen ollessa vuorovaikutuksessa. Pieni kontaktikulma ( $<90^\circ$ ) osoittaa, että pinnan kostuminen on suotuisaa ja neste leviää suurelle alueelle kiinteällä pinnalla, kun taas suuri kontaktikulma ( $>90^\circ$ ) tarkoittaa sitä, että pinnan kostuminen on epäsuotuisaa ja neste minimoi kosketuksen kiinteän pinnan kanssa muodostaen pienikokoisen nestepisaran kiinteälle pinnalle. (Yuan & Lee 2013)

Nanokuituarkkien vetolujuusmittauksia varten arkit punnittiin ja niiden halkaisija mitattiin, jotta niiden pinta-alat saatiin laskettua ja ne saatiin syötettyä ohjelmistoon. Vetolujuusmittauksia varten jokaisesta arkista leikattiin 6 mm leveitä liuskoja 4-6 kappaletta. Liuskojen paksuudet mitattiin Hanatek Precision Thickness Gauge Model FT3 -laitteella. Vetolujuusmittaukset suoritettiin Oulun yliopiston kuitu- ja partikkelitekniikan osaston Zwick Universal Tester -vetolujuuslaitteistolla.

Nanokuituarkkien vetolujuuksien mittausten jälkeen alkoi biokomposiittifilmien valmistaminen. Biokomposiittifilmien valmistus aloitettiin jäljellä olevan nanokuitususpension sakeutuksella, jonka jälkeen suspensioon lisättiin polypropeenaa, joka rakeistettiin. Rakeistuksen jälkeen granulat syötettiin kaksiruuviekstruuderiin, jolloin saatiin seostettua materiaalia, josta saatiin valmistettua biokomposiittifilmejä kuumapuristimella. Valmistetuille biokomposiiteille tehtiin samat vetolujuusmittaukset, kuten aiemmin nanokuituarkeille.

### **3.1.1 Silylointi**

Silylointi suoritettiin 85 % Hexadecyl-silaanilla, joka laimennettiin 20 %:ksi alkoholiliuokseksi etanolilla pieneen dekanterilasiin. Silaani-alkoholiliuosta sekoitettiin 15 minuuttia magneettisauvasekoittimella, jonka aikana jokaisen liuoksen pH säädettiin neljään suolahappoa lisäämällä. Liuosten alku-pH oli 8-9, joten suolahappoa sai lisätä runsaasti.

Liuosten pH-säädön jälkeen alkoi silaanin annostelu koepisteisiin. Jokainen laimennettu nanokuituliuos oli jaettu kolmeen eri dekanterilasiin, jolloin jokaisesta nanokuidusta saatiin kolme koepistettä eri silaaniannoksilla. Alhaisin annos sisälsi 3500 mg silaania, keskimäinen annos sisälsi 7000 mg silaania ja suurin annos sisälsi 10 500 mg silaania. Silaani-alkoholiliuosta annosteltiin liuoksiin pipetillä, jonka jälkeen dekanterilasit peitettiin kelmulla ja jätettiin sekoittumaan huoneenlämpöön kahdeksi tunniksi magneettisauvasekoittimella.

### 3.1.2 Sakeutus ja rakeistus

Nanokuituarkkien valmistuksesta ylijääneet silyloidut nanokuitususpensiot jaettiin jokainen silmämääräisesti puoliksi kahteen fuugausputkeen ja sakeutettiin sentrifugissa 880 kierrosnopeudella ja 20 °C lämpötilassa 20 minuutin ajan. Sentrifugiin mahtui kuusi putkea kerrallaan ja ne aseteltiin aina samanpainoiset vastakkain. Sakeutuksen jälkeen puolitetut näytteet yhdistettiin ja niiden kuiva-ainepitoisuudet mitattiin OHAUS MB25 kosteusanalysaattorilla. Näytteiden kuiva-ainepitoisuudet on lueteltu taulukossa 2.

Taulukko 2. Näytteiden kuiva-ainepitoisuudet fuugauksen jälkeen.

Näyte	Kuiva-ainepitoisuus
PP:Sulf-K 10	8,5 %
PP:Sulf-K 20	8,8 %
PP:Sulf-K 30	10,4 %
PP:Ref-K 10	11,2 %
PP:Ref-K 20	10,5 %
PP:Ref-K 30	9,2 %
PP:Ref-M 10	7,7 %
PP:Ref-M 20	10,7 %
PP:Ref-M 30	7,7 %
PP:Ref-S 10	6,3 %

**PP:Ref-S 20**

6,6 %

**PP:Ref-S 30**

9,4 %

Kuiva-aineanalyysin jälkeen näytteet rakeistettiin. Rakeistusta varten punnittiin 70 g jauhettua polypropeenaa ja 5 g näytettä, jotka sekoitettiin keskenään muoviasiassa. Seos rakeistettiin high-sear mixer:illa 5 minuuttia 300-400 kierrosnopeudella. Rakeistuksen jälkeen seos levitettiin uunipellille tasaisesti ja laitettiin kuivumaan 60 °C asteiseen uuniin vuorokauden ajaksi.

### **3.1.3 Komposiittien valmistus**

Vuorokauden jälkeen kuivunutta seosta syötettiin manuaalisesti yksi näyte kerrallaan kaksriruuviekstruuderiin (ZSK-18 MEGALab Coperion W&P, Stuttgart, Saksa), jonka lämpötila oli 185 °C ja kierrosnopeus 150. Ekstruuderista muodostunut lanka laskettiin vesihauteeseen jäähtymään ja nostettiin sieltä leikkurille, joka pätöki langan pieniksi paloiksi takaisin uunipellille.

Seostettua materiaalia punnittiin uunipelliltä tarkalleen 7 g ja se puristettiin muottien välissä 0,6-0,7 mm paksuiseksi komposiittifilmiksi Fontijne Presses LabEcon Series kuumapuristimella 195 °C lämpötilassa 7 minuutin ajan. Kun biokomposiittifilmejä saatiin 12 kappaletta, jokainen niistä punnittiin ja niiden halkaisijat mitattiin, jolloin saatiin laskettua filmien pinta-alat. Jokainen biokomposiittifilmi leikattiin 6 mm:n levyisiksi liuskoiksi, joista 5-6 kappaleesta mitattiin paksuudet ja vetolujuudet, kuten aiemmin nanokuituarkkien tapauksessa.



## 4 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

### 4.1 Nanokuituarkit

Jokaisesta nanokuidusta silaaniannoksesta riippumatta valmistettiin kaksi nanokuituarkkia vetolujuus- ja kontaktikulmamittausta varten. Taulukko 3 esittää näiden kahden rinnakkaisnäytteen suotautumisajat. Taulukosta 3 huomataan, että keskimääräisesti suurimmat suotautumisajat olivat valkaistun havuselluloosan näytteillä ja alhaisimmat suotautumisajat olivat mikrofibrilloidun kuusipurun näytteillä. Mikrofibrilloidun sulfonoidun kuusipurun ja mikrofibrilloidun mäntypurun näytteillä havaitaan trendi, jossa suotautumisaika kasvaa silaaniannoksen kasvaessa.

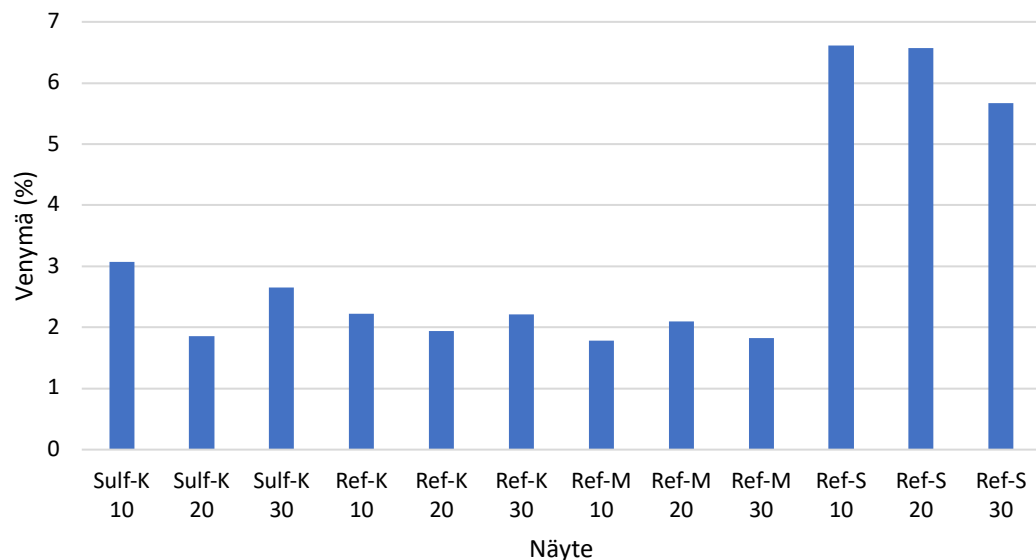
Suotautumisaikoja tarkasteltaessa huomataan, että kaikilla näytteillä, mikrofibrilloitua kuusipurua lukuun ottamatta, näytteet, joissa silaania oli suurin annos, suotautumisaika oli pisin. Mikrofibrilloidun kuusipurun ja valkaistun havuselluloosan näytteillä yhteistä oli se, että näytteet, joissa silaaniannos oli 7500 mg oli myös nopein suotautumisaika.

Taulukko 3. Rinnakkaisnäytteiden suotautumisajat.

Näyte	1. Suotautumisaika	2. Suotautumisaika
Sulf-K 10	15 min 29 s	16 min 4 s
Sulf-K 20	16 min 37 s	16 min 13 s
Sulf-K 30	17 min 40 s	16 min 25 s
Ref-K 10	11 min 14 s	9 min 49 s
Ref-K 20	8 min 17 s	7 min 23 s
Ref-K 30	10 min 3 s	8 min 38 s
Ref-M 10	11 min 3 s	9 min 19 s

Ref-M 20	13 min 32 s	27 min 4 s
Ref-M 30	54 min 1 s	30 min 33 s
Ref-S 10	30 min 10 s	29 min 32 s
Ref-S 20	29 min 16 s	28 min 7 s
Ref-S 30	31 min 11 s	30 min 32 s

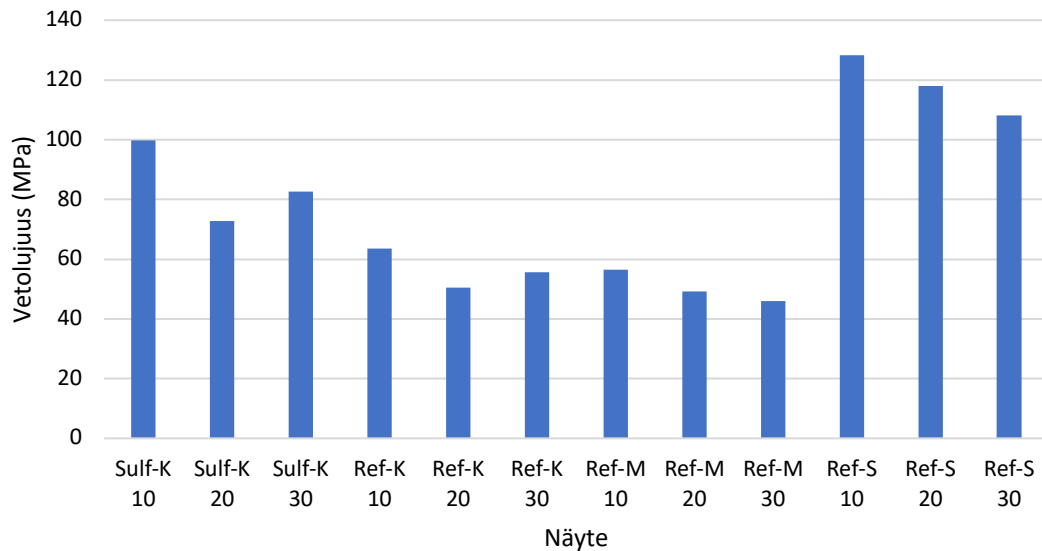
Nanokuituarkkien vetolujuuksista saadut tulokset koottiin Excel-tilukkaan ja tarkasteltavista ominaisuuksista piirrettiin pylväsdiagrammit.



Kuva 1. Vetolujuusmittauksissa mitatut venymät eri näytteille.

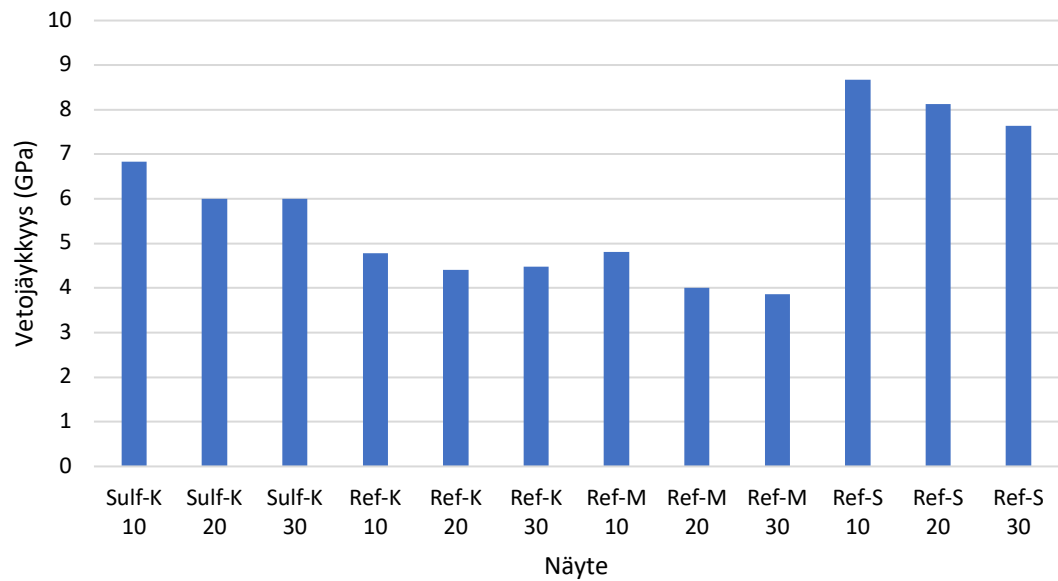
Kuvasta 1 huomataan, että suurin venymä oli valkaistun havuselluloosan näytteillä ja keskimääräisesti alhaisin venymä oli mikrofibrilloidun mäntypurun näytteillä. Kaikilla näytteillä, lukuun ottamatta mikrofibrilloidun mäntypurun näytteitä, suurin venymä havaittiin näytteellä, johon oli annosteltu silaania vähiten. Molempien kuusipurunäytteiden tapauksessa venymä käyttäytyi samalla tavalla silaanin määrän vaihtuessa. Kuusipurunäytteillä venymä oli alhaisin näytteillä, joihin silaania oli

annosteltu 7000 mg kun taas mäntypurunäytteiden tapauksessa venymä oli kyseisellä annoksella suurin. Valkaistun havuselluloosan tapauksessa venymä laski silaaniannoksen kasvaessa.



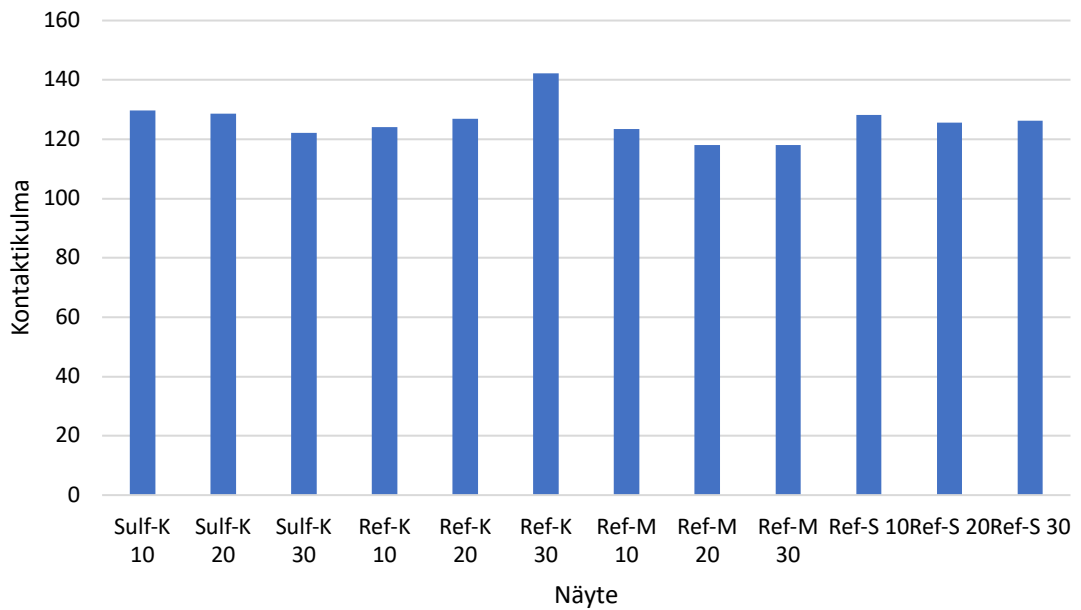
Kuva 2. Mitatut vetolujuudet neljälle eri näytteelle kolmella eri silylointiasteella.

Kuva 2 osoittaa, että nanokuidusta riippumatta suurin vetolujuus havaittiin näytteillä, joissa silaania oli vähiten. Vetolujuuden suhteen havaittiin kahta eri trendiä kuusipurun, mikrofibrilloidun mäntypurun ja valkaistun havuselluloosan näytteiden välillä. Kuusipurunäytteiden tapauksessa alhaisin vetolujuus oli näytteillä, joihin silaania oli annosteltu 7000 mg ja suurin vetolujuus oli näytteillä, joissa silaania oli vähiten. Mikrofibrilloidun mäntypurun ja valkaistun havuselluloosan näytteitä tarkasteltaessa huomataan, että vetolujuus laski silaaniannoksen kasvaessa.



Kuva 3. Mitatut vetojäykkyydet neljälle nanokuidulle kolmella eri silylointiasteella.

Vetojäykkyys käyttäytyy nanokuitujen ja silaaniannostusten välillä samanlaisesti kuin vetolujuus, mikä nähdään kuvasta 3. Suurin vetojäykkyys havaittiin koepisteissä, jossa silaania oli vähiten. Mäntypurun ja valkaistun havuselluloosan tapauksessa vetojäykkyys laski hieman silaanin määrän kasvaessa nanokuidussa. Kuusipurunäytteiden tapauksessa vetojäykkyys ei muuttunut juuri ollenkaan silaaniannoksen kasvaessa.

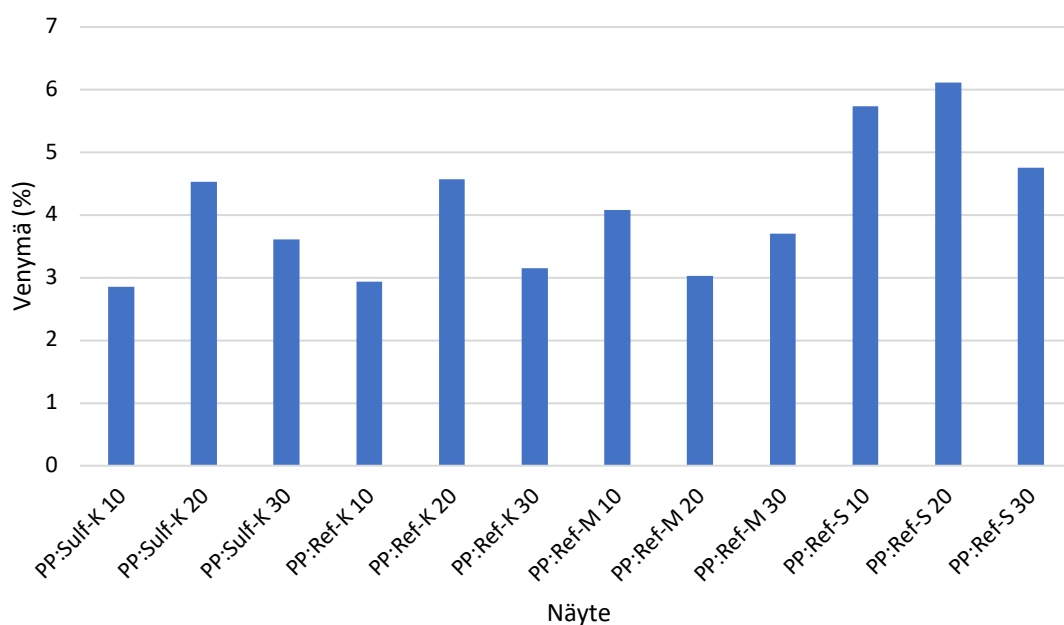


Kuva 4. Keskimääräinen nanoarkin ja veden välinen kontaktikulma eri koepisteissä.

Kuvasta 4 huomataan, että kaikki nanokuituarkit hylkivät vettä, sillä kontaktikulma on jokaisella nanokuituarkilla yli 90 astetta. Suurin kontaktikulma havaittiin Ref-K 30:lla, joka oli yli 140 astetta, eli melko lähellä superhydrofobisen pinnan luokitusta. Superhydrofobisissa pinnoissa veden kosketuskulmat ovat yleensä yli 150 astetta, jolloin nestepisaran ja pinnan välillä ei ole lähes mitään kosketusta. (Yuan & Lee 2013). Muutoin mittauksissa ei havaittu huomattavaa eroa eri nanokuitujen tai silaaniannoksen välillä. Kaikilla näytteillä, lukuun ottamatta mikrofibrilloidun kuusipurun näytteitä, kontaktikulma hieman laski silaaniannoksen kasvaessa. Tämän perusteella voidaan todeta, että kaikista eniten vettä hylkivää olivat näytteet, jotka sisälsivät vähiten silaania.

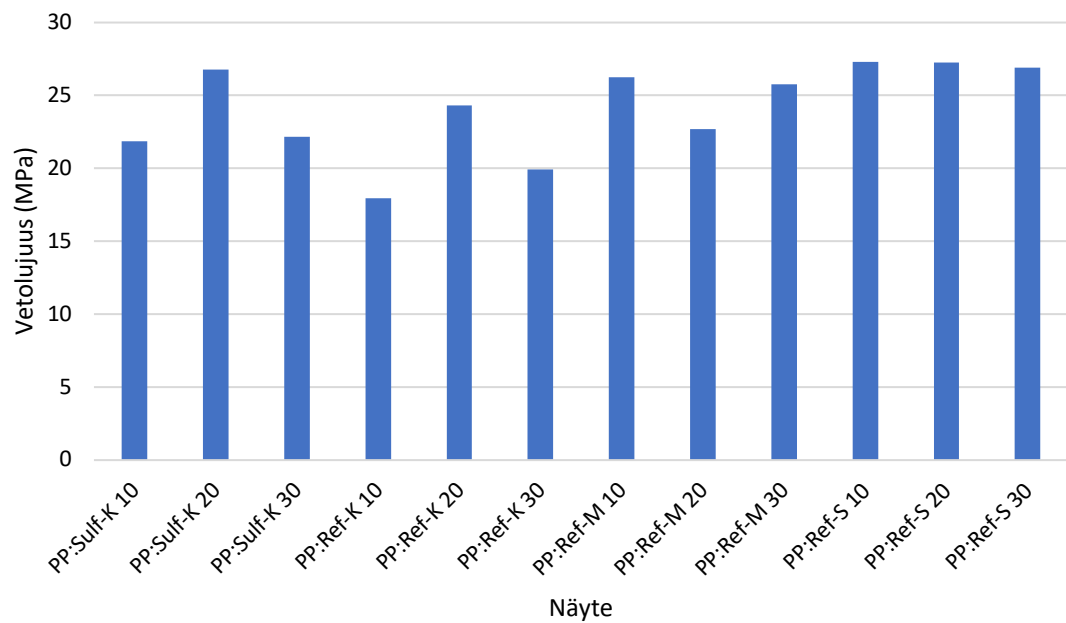
## 4.2 Biokomposiittifilmit

Biokomposiittifilmien vetolujuuksista saadut tulokset koottiin Excel-taulukkaan ja tarkasteltavista ominaisuuksista piirrettiin pylväsdiagrammit.



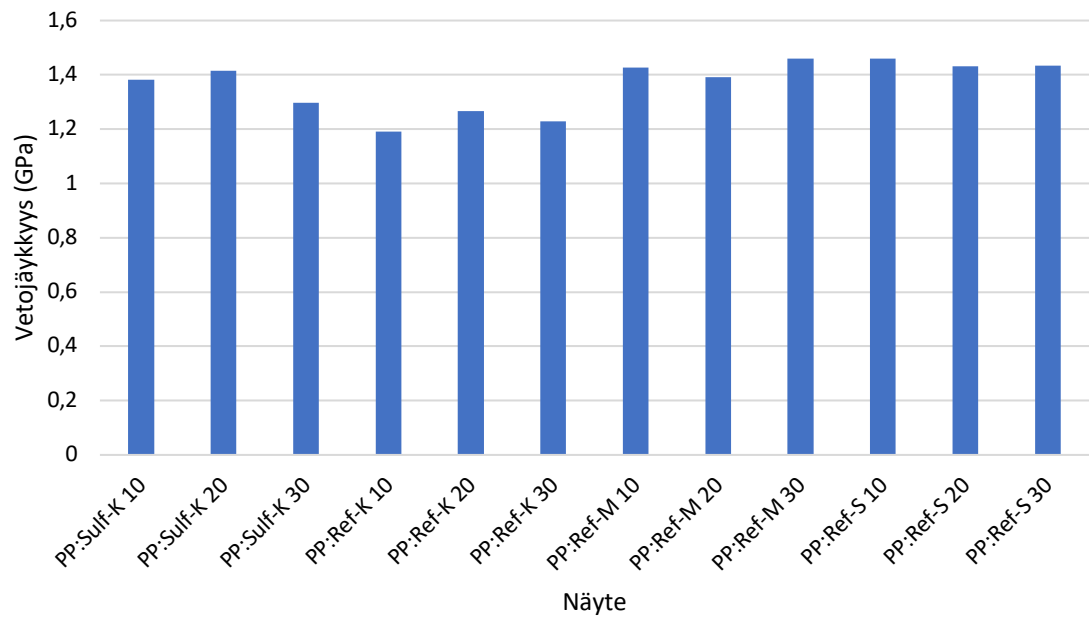
Kuva 5. Vetolujuusmittauksissa havaittu venymä jokaiselle biokomposiittifilmille.

Kuvasta 5 huomataan, että suurin venymä oli näytteillä, joilla silaaniannos oli 7000 mg, paitsi mikrofibrilloidun mäntypurun tapauksessa, jolloin kyseisellä silaaniannoksella venymä oli alhaisin. Kuusipurunäytteiden tapauksessa venymä vaihteli samalla tavalla silaaniannoksen vaihdellessa, jolloin alhaisin venymä havaittiin näytteillä, joissa silaania oli vähiten.



Kuva 6. Vetolujuusmittauksissa havaittu vetolujuus jokaiselle biokomposiittifilmille.

Kuvasta 6 huomataan, että vetolujuus nanokuitujen ja silaaniannoksien välillä vaihteli lähes samalla tavalla kuin venymän tapauksessa. Molemmilla kuusipurunäytteillä suurin vetolujuuden arvo havaittiin 7000 mg:n silaaniannoksella kun taas mikrofibrilloidun mäntypurun ja valkaistun havuselluloosan näytteillä suurin vetolujuus havaittiin, kun silaania oli vähiten. Kuusipurunäytteillä vetolujuuden arvo oli alhaisin, kun silaania oli pienin annos ja mäntypurun tapauksessa alhaisin vetolujuuden arvo saavutettiin, kun silaania oli 7000 mg. Valkaistun havuselluloosan tapauksessa vetolujuuden arvo laski silaanin määrän kasvaessa.



Kuva 7. Biokomposiittifilmien vetojäykkyys eri koepisteissä.

Kuva 7 osoittaa, että vetojäykkyys ei vaihdellut juuri mitenkään nanokuitujen tai silaanin määrän välillä. Jokaisen nanokuidun kohdalla vetojäykkyyden arvo vaihteli eri tavalla silaaniannoksien välillä. Kuusipurunäytteillä suurin vetojäykkyys havaittiin, kun silaania esiintyi näytteessä 7000 mg, mutta mänty- ja havuselluloosanäytteillä vetolujuus oli alhaisin kyseisellä annoksella. Mäntypurun tapauksessa suurin vetojäykkyys havaittiin näytteellä, jossa silaania oli eniten ja havuselluloosalla näytteellä, jossa silaania oli vähiten.



## 5 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tuloksista käy ilmi, että nanokuitujen silyloinnilla ei havaittu selkeää trendiä venymän, vetolujuuden tai vetojäykkyyden suhteen. Tämä voi johtua esimerkiksi siitä, että silaani ei ole välttämättä dispergoitunut nanokuituihin riittävän hyvin. Rakeistettu materiaali, josta valmistettiin biokomposiittifilmejä, olisi voitu syöttää toisen kerran kaksiruuviekstruuderista läpi, jolloin massa olisi tiivistynyt vielä enemmän ja olisi näin saattanut vaikuttaa mitattuihin ominaisuuksiin positiivisesti.

## 6 YHTEENVETO

Työn tavoitteena oli valmistaa eri hydrofobisuusasteisia nanokuituja ja tarkastella, voidaanko niillä parantaa polypropeenipohjaisten komposiittien ominaisuuksia. Kirjallisuuskatsautta varten kerättiin tietoa muun muassa biokomposiiteista, biomateriaaleista, kestopuoveista, ekstruusioprosessista ja kuitujen hydrofobisoinnista työn selkeyttämiseksi.

Työssä valmistettiin ensin nanokuituarkkeja, joille suoritettiin vetolujuus- ja kontaktikulmamittaukset sekä biokomposiittifilmejä, joille suoritettiin vetolujuusmittaukset. Työ aloitettiin käytettävien nanokuitujen laimentamisella 1 %:ksi liuokseksi. Käytetyt nanokuidut olivat mikrofibrilloitu sulfonoitu kuusipuru, mikrofibrilloitu kuusipuru, mikrofibrilloitu mäntypuru ja mikrofibrilloitu valkaistu havuselluloosa. Nanokuitujen hydrofobisointi saavutettiin lisäämällä kuituihin pH:n säädön jälkeen Hexadecyl-silaania kolme erisuuruista annosta. Nanokuituarkit valmistettiin suodattamalla suspensio membraanin lävitse alipaineessa ja vetolujuusmittaukset suoritettiin vetolujuuslaitteistolla. Kontaktikulmamittaukset vedellä tehtiin elektroniikan ja tietoliikennetekniikan tutkimusyksikössä.

Biokomposiittifilmien valmistus aloitettiin jäljellä olevan nanokuitususpension sakeutuksella, jonka jälkeen sakeutetulle materiaalille suoritettiin kuiva-aineanalyysi. Kuiva-aineanalyysin jälkeen nanokuituihin sekoitettiin polypropeenaa ja seos rakeistettiin. Rakeistettu materiaali syötettiin yhden kerran kaksiruuviekstruuderin lävitse, jonka jälkeen tiivistetystä massasta valmistettiin filmejä kuumapuristimella. Filmeille suoritettiin samat vetolujuusmittaukset, kuten nanokuituarkkeille.

Tulosten perusteella huomataan, että silaanin lisäyksellä ei havaittu selkeää trendiä komposiittien ominaisuuksien suhteen. Mitatut ominaisuudet olivat keskimääräisesti korkeimpia koepisteillä, joissa silaania oli vähiten, mutta selkeää muutosta nanokuitujen tai silaaniannoksen välillä ei havaittu. Termoplastisena polymeerinä työssä käytettiin polypropeenaa, jokin muu polymeeri olisi saattanut olla kyseiseen työhön sopivampi.

## LÄHDELUETTELO

Avérous, L. & Le Digabel, F. 2006. Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers. Teoksessa: Carbohydrate polymers, 66: 480-493. DOI: 10.1016/j.carbpol.2006.04.004

Fazeli, M., Florez, J.P. & Simão, R.A. 2019. Improvement in adhesion of cellulose fibers to the thermoplastic starch matrix by plasma treatment modification. Teoksessa: Composites Part B: Engineering, 163: 207-216. DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.11.048

Ghalia, M.A. & Abdelrasoul, A. 2019. Compressive and fracture toughness of natural and synthetic fiber-reinforced polymer. Teoksessa: Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites, 123-140. DOI: 10.1016/B978-0-08-102292-4.00007-2

Giles, H.F., Wagner, J.R. & Mount, E.M. 2005. 1 - Extrusion Process. Teoksessa: Extrusion, 1-8. DOI: 10.1016/B978-081551473-2.50002-7

Haraguchi, K. 2015. Biocomposites. Teoksessa: Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials, eds. Kobayashi, S. & Müllen, K., 1-8. DOI: 10.1007/978-3-642-29648-2\_316

Khalid, M., Ali, S., Chuah, A.L., Chantara, T.R. & Choong S.Y. **2006**. Effect of MAPP as Coupling Agent on the Mechanical Properties of Palm Fiber Empty Fruit Bunch and Cellulose Polypropylene Biocomposites. Teoksessa: International Journal of Engineering and Technology, 3: 79-84.

Lu, J.Z., Wu, Q., & McNabb, H. 2000. Chemical Coupling in Wood Fiber and Polymer Composites: A Review of Coupling Agents and Treatments. Wood and Fiber Science, 32 88-104.

Mallick, P.K. 2010. Thermoplastics and thermoplastic–matrix composites for lightweight automotive structures. *Teoksessa: Materials, Design and Manufacturing for Lightweight Vehicles*, 174-207. DOI: 10.1533/9781845697822.1.174

Mokhena, T.C., Sefadi, J.S., Sadiku, E.R., John, M.J., Mochane, M.J. & Mtibe, A. 2018. Thermoplastic Processing of PLA/Cellulose Nanomaterials Composites. *Teoksessa: Polymers*, 10: 1363. DOI: 10.3390/polym10121363

Oksman, K., Aitomäki, Y., Mathew, A.P., Siqueira, G., Zhou, Q., Butylina, S., Tanpichai, S., Zhou, X. & Hooshmand, S. 2016. Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing. *Teoksessa: Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 83: 2-18. DOI: 10.1016/j.compositesa.2015.10.041

Qin, Y., 2016. *Medical Textile Materials*. UK: Woodhead Publishing, 231 s. ISBN: 978-0-08-100624-5

SpecialChem., SpecialChem The material selection platform, Silane Dispersing Agents: Techno Brief. [www.polymer-additives.specialchem.com/selection-guide/silanes-dispersing-agents-for-polymers](http://www.polymer-additives.specialchem.com/selection-guide/silanes-dispersing-agents-for-polymers). [15.03.2020]

Thakur, V. K., 2014. *Green Composites from Natural Resources*. 13. USA: CRC Press Taylor & Francis Group, 355 s. ISBN: 978-1-4665-7070-2

Thakur, V. K., Thakur, M. K. & Gupta R. K., 2017. *Hybrid Polymer Composite Materials Processing*. USA: Woodhead Publishing, 367 s. ISBN: 978-0-08-100790-7

Witucki, G. 1993. A Silane Primer: Chemistry and Applications of Alkoxy Silanes. *Teoksessa: Journal of Coatings Technology*, 65: 57-60.

Yuan, Y. & Lee, T.R. 2013. Contact Angle and Wetting Properties. *Teoksessa: Springer Series in Surface Sciences*, 51: 3-34. DOI: 10.1007/978-3-642-34243-1\_1

Zhang, H., 2011. *Building materials in civil engineering*. USA: Woodhead Publishing, 424 s. ISBN: 978-1-84569-956-7

Zini, E. & Scandola, M. 2011. Green composites: An overview. *Teoksessa: Polymer composites*, 32: 1905-1915. DOI: 10.1002/pc.21224